

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075407

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-265408

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.2000

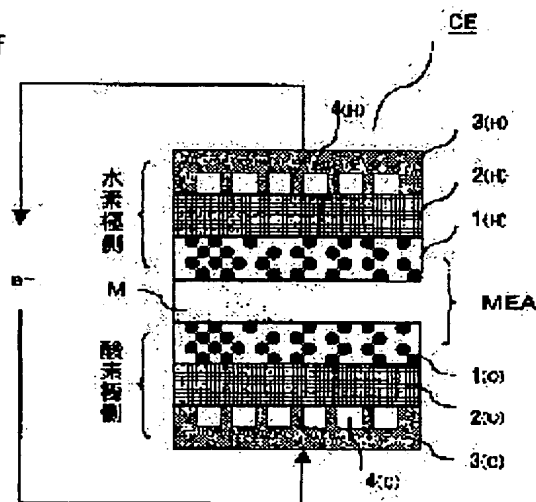
(72)Inventor : FUKUDA KAORU  
ASANO YOICHI  
KANEOKA NOBUYUKI  
SAITO NOBUHIRO  
NANAUMI MASAACKI

## (54) ELECTRODE STRUCTURE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode structure for a fuel cell which has high durability even in a temperature cycle from below zero degrees up to more than 85° C with prevention of peel off of an interface between an electrolyte membrane M and an electrolyte catalyst layer 1.

**SOLUTION:** The electrode structure composed of a pair of electrode catalyst layers and an electrolyte membrane pinched by them, catalyst of at least one side face of which former infiltrates into the latter to integrate the electrode catalyst layers and the electrolyte membrane, catalyst-dispersed organic solvent slurries in which the catalyst is dispersed in an organic solvent dissolving the electrolyte membrane are directly applied at least on one face of the electrolyte membrane, and then, the catalyst is made to infiltrate into the electrolyte membrane by heating under pressure, to integrally form the electrode catalyst layers on the electrolyte membrane.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3579886

[Date of registration]

30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

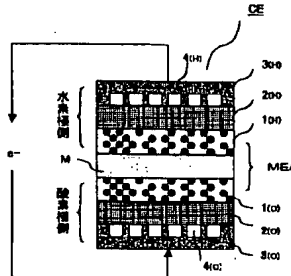
(51) Int. Cl. H 01 M 8/02	公開特許公報 (A) 特開2002-75407 (P2002-75407A) (43) 公開日 平成14年9月15日 (2002.9.15)
(21) 出願番号 特開2000-285498 (P2000-285498)	(71) 出願人 000005328 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号 (72) 発明者 藤田 康 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技研研究所内 (73) 発明者 浅野 正一 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技研研究所内 (74) 代理人 10006414 弁理士 磯野 道通

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極構造体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極層Mと電極触媒層1との界面の剥離を防止して、かつ水点下から約85℃以上の温度サイクルにおいても耐久性の高い燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】 一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と前記電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体であって、前記電極触媒層を前記電極層に可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを前記電極層の少なくとも一方の面に直接塗布した後、加圧下に加熱を行って前記触媒を前記電極層に侵入させることでこの電極層に前記電極触媒層を一体形成した。



(3) 特開2002-75407

膜素イオンと直ちに反応して水を生成する。生成した水及び未使用の酸素を含む供給空気は、排出空気として燃料電池Fの酸素側の出口から排出される（排出空気は多量の水を含む）。また、水素側では水素がイオン化して電子 $e^-$ が生成するが、この生成した電子 $e^-$ は、キークなどの外部負荷を經由して酸素側に流す構成となっている（図1の矢印参照）。このように燃料電池セルCは、数分後後述して燃料電池として、例えば車等に搭載されて使用される。

【0008】 【発明が解決しようとする課題】 従来、このような構成の燃料電池セルCにおいて、電極触媒層1は、電極層Mに電極触媒層1を貼付した後に、ホットプレス等により加圧して形成されていた。しかしながら、このような方法で形成された電極触媒層1は、電極触媒層1と電極層Mとの界面において電極触媒層C1の凹凸により食い込みは有するが、接合界面はほぼ平坦である。従って、例えば車等に搭載して燃料電池を使用する場合には、燃料電池は、外気温（冬季における氷点下の温度）から暖房運転時における約85℃以上の温度サイクルを有しているが、高温下で運転する等の高温環境下においては接合強度が十分に得られず、剥離現象を起す場合があり、また、このような温度サイクルにおいて電極層と電極触媒層の界面が疲労し、耐久性の点で改善する余地があった。

【0009】 従って、本発明の課題は、電極層Mと電極触媒層1との界面の剥離を防止して、かつ水点下から約85℃以上の温度サイクルにおいても耐久性の高い燃料電池用電極構造体を提供することである。本発明の別の課題は、かかる耐久性の高い燃料電池用電極構造体を提供する製造方法を提供することである。

【0010】 【課題を解決するための手段】 本発明等は、前記従来技術の欠点を鑑み鋭意検討を重ねた結果、一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体と電極層とが一体形成することによって前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】 すなわち、本発明は、一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体であって、前記触媒を前記電極層に可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを前記電極層の少なくとも一方の面に直接塗布した

に構成することにより、電極触媒層が形成される際に、電極触媒層と電極層とが同様の境界面で接合が適切に形成して一体形成され、電極層と電極触媒層との界面における剥離が発生せず、また所定の熱サイクルにおいても電極構造体の耐久性が増加することが可能となる。

【0012】 前記燃料電池用電極構造体において、前記電極層のイオン交換容量をAとし、前記形成した電極触媒層のイオン交換容量をBとし、前記加圧下で加熱する前における前記電極層の厚みをC（ $\mu\text{m}$ ）とし、前記加圧下で加熱した後の前記電極層の厚みをD（ $\mu\text{m}$ ）として下記式（1）：

$$(A-B) / (C-D) \cdots (1)$$

で計算された前記電極触媒層と前記電極層との界面におけるイオン交換容量係数が $3.5 \times 10^{-4} \text{ meq/g/cm}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。このように電極触媒層と電極層との一体形成を規定することによって、耐久性はより確実なものとなる。

【0013】 前記燃料電池用電極構造体において前記触媒の電極層への侵入深さが $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい（請求項3）。同時に、電極触媒層と電極層との一体形成を規定することによって、耐久性はより確実なものとなる。

【0014】 本発明の別の実施形態の燃料電池用電極構造体の製造方法は、一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体の製造方法であって、前記電極触媒層を構成する前記触媒を前記電極層に可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを前記電極層の少なくとも一方の面に直接塗布し、加圧下で加熱して前記触媒を前記電極層に侵入させることを特徴とするものである（請求項4）。このように構成することによって、耐久性の点で改善する余地がある。

【0015】 本発明の別の実施形態の燃料電池用電極構造体の製造方法において、前記電極触媒層に直接塗布した前記触媒分散有機溶媒スラリー中の有機溶媒を $20 \text{ mg/cm}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。このように加圧下で加熱して前記触媒を前記電極層に侵入させることが好ましい（請求項5）。このように構成することによって、さらに優れた耐久性を有する電極構造体を容易かつ確実に製造することが可能となる。

【0016】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体であって、前記触媒を前記電極層に可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを前記電極層の少なくとも一方の面に直接塗布した後、加圧下に加熱を行って前記触媒を前記電極層に侵入させることでこの電極層に前記電極触媒層を一体形成したことを特徴とする燃料電池用電極構造体。

【請求項2】 前記電極層のイオン交換容量をAとし、前記形成した電極触媒層のイオン交換容量をBとし、前記加圧下で加熱する前における前記電極層の厚みをC（ $\mu\text{m}$ ）とし、前記加圧下で加熱した後の前記電極層の厚みをD（ $\mu\text{m}$ ）として下記式（1）：

$$(A-B) / (C-D) \cdots (1)$$

で計算された前記電極触媒層と前記電極層との界面におけるイオン交換容量係数が $3.5 \times 10^{-4} \text{ meq/g/cm}$ 以下であることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池用電極構造体。

【請求項3】 前記触媒粒子の電極層への侵入深さが $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の燃料電池の電極構造体。

【請求項4】 一方の電極触媒層とそれらの電極触媒層に挟まれる電極層から構成され、少なくとも一方の面の前記電極触媒層の触媒が前記電極層に侵入して前記電極触媒層と電極層とを一体形成した燃料電池用電極構造体の製造方法であって、前記電極触媒層を構成する前記触媒を前記電極層に可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを前記電極層の少なくとも一方の面に直接塗布し、加圧下で加熱して前記触媒を前記電極層に侵入させることでこの電極層に前記電極触媒層と電極層とを一体形成したことを特徴とする燃料電池用電極構造体の製造方法。

【請求項5】 電極触媒層に直接塗布した触媒粒子分散イオン導電性高分子の有機溶媒を $20 \text{ mg/cm}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。このように加圧下で加熱して前記触媒を前記電極層に侵入させることを特徴とする、請求項4に記載の燃料電池用電極構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池に用いられる燃料電池用電極構造体およびその製造方法に関する。より詳しく述べると、電極触媒層と電極層とが一体形成された燃料電池用電極構造体およびその製造方法に関する。

【0002】 図1は、燃料電池の構成を示す断面図であり、図2は、本発明の燃料電池用電極構造体（以下「電極構造体」という）の断面図であり、図3は、触媒粒子の侵入を示す断面図であり、図4は、本発明の電極構造体の製造の様子を示す模式図である。

【0003】 【燃料電池セルCの構成】 図1に示す通り、一方の電極触媒層と電極層との間に電極触媒層Mと電極層Mの間に形成された電極触媒層1とから主として構成され、このようにして形成された電極構造体MEAの両側に触媒層2およびセパレータ3が積層されて燃料電池セルCが構成されている。このような燃料電池セルCが多量積層されて燃料電池が形成される。

【0004】 電極構造体MEAの電極層Mとして、例えばプロトン（イオン）交換膜であるパーフルオロカーボン膜が一般に使われている。この電極層Mは、固体高分子中にプロトン交換基を多量持ち、飽和吸水率 $20 \text{ mg/cm}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。このように電極触媒層と電極層との一体形成が不充分であり（つまり両者1、Mが一体となって形成されている部分【グラフーション】が少なく）、電極触媒層1と電極層Mの剥離防止という観点から好ましくない。

【0005】 また、電極触媒層1が電極層Mへの侵入の度合いを決定する際の尺度として、触媒粒子の侵入深さを（すなわち、（C-D）/2そのもの）が挙げられる。このように電極層Mへの侵入深さは、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。触媒粒子の電極層Mへの侵入が浅過ぎると、電極触媒層1と電極層Mの剥離防止という観点から好ましくない。一方、侵入が深過ぎると、電極層Mの性能が低下する。

【0006】 本発明において、このような接合を達成するために、電極触媒層1を、触媒粒子を電極層Mに可溶な有機溶媒に分散させた触媒分散有機溶媒スラリーを電極層Mに直接塗布した後、加圧下に加熱を行って前記触媒粒子を前記電極層Mに侵入させることで電極触媒層1と電極層Mを一体化させる。すなわち、本発明は、電極触媒層1が電極層Mの表面に直接塗布され、電極層Mの一部に電極触媒層1が形成して電極構造体MEAとなすものである。ちなみに、電極触媒層1を形成する際の電極層Mの厚みを、電極触媒層1を形成した後の電極層M（つまり電極構造体MEA）の厚みを、ほぼ同じに電極触媒層1を形成した後の電極層構造体MEAの厚みを調整する。

【0007】 電極構造体MEAでは、図2に示す通り、電極触媒層1における触媒粒子の一部が所定の距離だけ電極層Mの両側に侵入した構成を有していることを特徴とする。すなわち、従来の電極構造体のように電極層と電極触媒層との間に明確な界面を有するのではなく、触媒（電極触媒層1を構成する材料）が電極層Mの一部に所定の度合いで侵入し、電極層Mと電極触媒層1とが一体形成されている。この際、触媒（電極触媒層1）の電極層Mへの侵入の度合いは、電極層Mのイオン交換容量をAとし、電極触媒層1のイオン交換容量をBとし、（イオン交換容量は電極層Mに触媒粒子が侵入していない部分の厚みをC（ $\mu\text{m}$ ）とし、前記加圧下で加熱した後の前記電極層の厚みをD（ $\mu\text{m}$ ）として下記式（1）：

(2) 特開2002-75407

【0002】 【従来の技術】 燃料電池システムは、水素を燃料ガスとして燃料電池の水素側に供給するとともに、酸素を含む酸化ガスを燃料電池の酸素側に供給して発電を行う燃料電池システムとシステマである。この燃料電池システムの中核をなす燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものであり、高い発電効率を有することや有害物質の排出量が極めて少ないこと等から最近注目されている。

【0003】 先ず、燃料電池を構成する燃料電池セルについて図1を参照して説明を行う。図1に示すように、燃料電池セルCは、電極層Mの水素側と酸素側の間に設けられた電極触媒層1（1a、1b）から構成された燃料電池用電極構造体MEAの両側に各々触媒層2、2a、セパレータ3a、3bを積層し、積層されている。なお、水素側の触媒層2は触媒層2aと触媒層2bを併用し、酸素側の触媒層2は触媒層2aと触媒層2bを併用し、水素側・酸素側の両方に触媒層2aと触媒層2bを併用する。触媒層2aと触媒層2bは触媒層2を構成する材料から構成され、触媒層2aと触媒層2bは触媒層2を構成する材料から構成され、触媒層2aと触媒層2bは触媒層2を構成する材料から構成される。

【0004】 電極層Mとしては固体高分子膜、例えばプロトン（イオン）交換膜であるパーフルオロカーボン膜が一般に使われている。この電極層Mは、固体高分子中にプロトン交換基を多量持ち、飽和吸水率 $20 \text{ mg/cm}$ 以下であることが好ましい（請求項3）。このように電極触媒層と電極層との一体形成が不充分であり（つまり両者1、Mが一体となって形成されている部分【グラフーション】が少なく）、電極触媒層1と電極層Mの剥離防止という観点から好ましくない。

【0005】 電極触媒層1としては、各々白金等の酸化還元触媒機能を有する触媒金属をカーボン等の担体に担持させた触媒粒子をイオン（プロトン）導電性担体に分散させた構成である。

【0006】 また、触媒層2としては、セパレータ3の表面の両端4と接合して設けられ、電子を伝導層1とセパレータ2との間で伝達させる機能および各々触媒ガス（水素ガス）の供給ガス（空気）を供給して電極触媒層1に供給する機能を有しており、一般にカーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等のカーボン系の材料から形成されている。セパレータ3は、気密性及び伝導性を有する材料から構成され、燃料ガス、酸化ガスおよび冷熱を伝達する機能を有するとともに、両端4を持ち、そして電子伝導層を有している。

【0007】 この燃料電池セルCは、セパレータ3・電極触媒層1・触媒層2・触媒層2a・触媒層2b・セパレータ3a・セパレータ3b・触媒層2c・触媒層2d・触媒層2e・触媒層2f・触媒層2g・触媒層2h・触媒層2i・触媒層2j・触媒層2k・触媒層2l・触媒層2m・触媒層2n・触媒層2o・触媒層2p・触媒層2q・触媒層2r・触媒層2s・触媒層2t・触媒層2u・触媒層2v・触媒層2w・触媒層2x・触媒層2y・触媒層2z・触媒層2aa・触媒層2ab・触媒層2ac・触媒層2ad・触媒層2ae・触媒層2af・触媒層2ag・触媒層2ah・触媒層2ai・触媒層2aj・触媒層2ak・触媒層2al・触媒層2am・触媒層2an・触媒層2ao・触媒層2ap・触媒層2aq・触媒層2ar・触媒層2as・触媒層2at・触媒層2au・触媒層2av・触媒層2aw・触媒層2ax・触媒層2ay・触媒層2az・触媒層2ba・触媒層2bb・触媒層2bc・触媒層2bd・触媒層2be・触媒層2bf・触媒層2bg・触媒層2bh・触媒層2bi・触媒層2bj・触媒層2bk・触媒層2bl・触媒層2bm・触媒層2bn・触媒層2bo・触媒層2bp・触媒層2bq・触媒層2br・触媒層2bs・触媒層2bt・触媒層2bu・触媒層2bv・触媒層2bw・触媒層2bx・触媒層2by・触媒層2bz・触媒層2ca・触媒層2cb・触媒層2cc・触媒層2cd・触媒層2ce・触媒層2cf・触媒層2cg・触媒層2ch・触媒層2ci・触媒層2cj・触媒層2ck・触媒層2cl・触媒層2cm・触媒層2cn・触媒層2co・触媒層2cp・触媒層2cq・触媒層2cr・触媒層2cs・触媒層2ct・触媒層2cu・触媒層2cv・触媒層2cw・触媒層2cx・触媒層2cy・触媒層2cz・触媒層2da・触媒層2db・触媒層2dc・触媒層2dd・触媒層2de・触媒層2df・触媒層2dg・触媒層2dh・触媒層2di・触媒層2dj・触媒層2dk・触媒層2dl・触媒層2dm・触媒層2dn・触媒層2do・触媒層2dp・触媒層2dq・触媒層2dr・触媒層2ds・触媒層2dt・触媒層2du・触媒層2dv・触媒層2dw・触媒層2dx・触媒層2dy・触媒層2dz・触媒層2ea・触媒層2eb・触媒層2ec・触媒層2ed・触媒層2ee・触媒層2ef・触媒層2eg・触媒層2eh・触媒層2ei・触媒層2ej・触媒層2ek・触媒層2el・触媒層2em・触媒層2en・触媒層2eo・触媒層2ep・触媒層2eq・触媒層2er・触媒層2es・触媒層2et・触媒層2eu・触媒層2ev・触媒層2ew・触媒層2ex・触媒層2ey・触媒層2ez・触媒層2fa・触媒層2fb・触媒層2fc・触媒層2fd・触媒層2fe・触媒層2ff・触媒層2fg・触媒層2fh・触媒層2fi・触媒層2fj・触媒層2fk・触媒層2fl・触媒層2fm・触媒層2fn・触媒層2fo・触媒層2fp・触媒層2fq・触媒層2fr・触媒層2fs・触媒層2ft・触媒層2fu・触媒層2fv・触媒層2fw・触媒層2fx・触媒層2fy・触媒層2fz・触媒層2ga・触媒層2gb・触媒層2gc・触媒層2gd・触媒層2ge・触媒層2gf・触媒層2gg・触媒層2gh・触媒層2gi・触媒層2gj・触媒層2gk・触媒層2gl・触媒層2gm・触媒層2gn・触媒層2go・触媒層2gp・触媒層2gq・触媒層2gr・触媒層2gs・触媒層2gt・触媒層2gu・触媒層2gv・触媒層2gw・触媒層2gx・触媒層2gy・触媒層2gz・触媒層2ha・触媒層2hb・触媒層2hc・触媒層2hd・触媒層2he・触媒層2hf・触媒層2hg・触媒層2hi・触媒層2hj・触媒層2hk・触媒層2hl・触媒層2hm・触媒層2hn・触媒層2ho・触媒層2hp・触媒層2hq・触媒層2hr・触媒層2hs・触媒層2ht・触媒層2hu・触媒層2hv・触媒層2hw・触媒層2hx・触媒層2hy・触媒層2hz・触媒層2ia・触媒層2ib・触媒層2ic・触媒層2id・触媒層2ie・触媒層2if・触媒層2ig・触媒層2ih・触媒層2ii・触媒層2ij・触媒層2ik・触媒層2il・触媒層2im・触媒層2in・触媒層2io・触媒層2ip・触媒層2iq・触媒層2ir・触媒層2is・触媒層2it・触媒層2iu・触媒層2iv・触媒層2iw・触媒層2ix・触媒層2iy・触媒層2iz・触媒層2ja・触媒層2jb・触媒層2jc・触媒層2jd・触媒層2je・触媒層2jf・触媒層2jg・触媒層2jh・触媒層2ji・触媒層2jj・触媒層2jk・触媒層2jl・触媒層2jm・触媒層2jn・触媒層2jo・触媒層2jp・触媒層2jq・触媒層2jr・触媒層2js・触媒層2jt・触媒層2ju・触媒層2jv・触媒層2jw・触媒層2jx・触媒層2jy・触媒層2jz・触媒層2ka・触媒層2kb・触媒層2kc・触媒層2kd・触媒層2ke・触媒層2kf・触媒層2kg・触媒層2kh・触媒層2ki・触媒層2kj・触媒層2kk・触媒層2kl・触媒層2km・触媒層2kn・触媒層2ko・触媒層2kp・触媒層2kq・触媒層2kr・触媒層2ks・触媒層2kt・触媒層2ku・触媒層2kv・触媒層2kw・触媒層2kx・触媒層2ky・触媒層2kz・触媒層2la・触媒層2lb・触媒層2lc・触媒層2ld・触媒層2le・触媒層2lf・触媒層2lg・触媒層2lh・触媒層2li・触媒層2lj・触媒層2lk・触媒層2ll・触媒層2lm・触媒層2ln・触媒層2lo・触媒層2lp・触媒層2lq・触媒層2lr・触媒層2ls・触媒層2lt・触媒層2lu・触媒層2lv・触媒層2lw・触媒層2lx・触媒層2ly・触媒層2lz・触媒層2ma・触媒層2mb・触媒層2mc・触媒層2md・触媒層2me・触媒層2mf・触媒層2mg・触媒層2mh・触媒層2mi・触媒層2mj・触媒層2mk・触媒層2ml・触媒層2mn・触媒層2mo・触媒層2mp・触媒層2mq・触媒層2mr・触媒層2ms・触媒層2mt・触媒層2mu・触媒層2mv・触媒層2mw・触媒層2mx・触媒層2my・触媒層2mz・触媒層2na・触媒層2nb・触媒層2nc・触媒層2nd・触媒層2ne・触媒層2nf・触媒層2ng・触媒層2nh・触媒層2ni・触媒層2nj・触媒層2nk・触媒層2nl・触媒層2nm・触媒層2nn・触媒層2no・触媒層2np・触媒層2nq・触媒層2nr・触媒層2ns・触媒層2nt・触媒層2nu・触媒層2nv・触媒層2nw・触媒層2nx・触媒層2ny・触媒層2nz・触媒層2oa・触媒層2ob・触媒層2oc・触媒層2od・触媒層2oe・触媒層2of・触媒層2og・触媒層2oh・触媒層2oi・触媒層2oj・触媒層2ok・触媒層2ol・触媒層2om・触媒層2on・触媒層2oo・触媒層2op・触媒層2oq・触媒層2or・触媒層2os・触媒層2ot・触媒層2ou・触媒層2ov・触媒層2ow・触媒層2ox・触媒層2oy・触媒層2oz・触媒層2pa・触媒層2pb・触媒層2pc・触媒層2pd・触媒層2pe・触媒層2pf・触媒層2pg・触媒層2ph・触媒層2pi・触媒層2pj・触媒層2pk・触媒層2pl・触媒層2pm・触媒層2pn・触媒層2po・触媒層2pp・触媒層2pq・触媒層2pr・触媒層2ps・触媒層2pt・触媒層2pu・触媒層2pv・触媒層2pw・触媒層2px・触媒層2py・触媒層2pz・触媒層2qa・触媒層2qb・触媒層2qc・触媒層2qd・触媒層2qe・触媒層2qf・触媒層2qg・触媒層2qh・触媒層2qi・触媒層2qj・触媒層2qk・触媒層2ql・触媒層2qm・触媒層2qn・触媒層2qo・触媒層2qp・触媒層2qq・触媒層2qr・触媒層2qs・触媒層2qt・触媒層2qu・触媒層2qv・触媒層2qw・触媒層2qx・触媒層2qy・触媒層2qz・触媒層2ra・触媒層2rb・触媒層2rc・触媒層2rd・触媒層2re・触媒層2rf・触媒層2rg・触媒層2rh・触媒層2ri・触媒層2rj・触媒層2rk・触媒層2rl・触媒層2rm・触媒層2rn・触媒層2ro・触媒層2rp・触媒層2rq・触媒層2rr・触媒層2rs・触媒層2rt・触媒層2ru・触媒層2rv・触媒層2rw・触媒層2rx・触媒層2ry・触媒層2rz・触媒層2sa・触媒層2sb・触媒層2sc・触媒層2sd・触媒層2se・触媒層2sf・触媒層2sg・触媒層2sh・触媒層2si・触媒層2sj・触媒層2sk・触媒層2sl・触媒層2sm・触媒層2sn・触媒層2so・触媒層2sp・触媒層2sq・触媒層2sr・触媒層2ss・触媒層2st・触媒層2su・触媒層2sv・触媒層2sw・触媒層2sx・触媒層2sy・触媒層2sz・触媒層2ta・触媒層2tb・触媒層2tc・触媒層2td・触媒層2te・触媒層2tf・触媒層2tg・触媒層2th・触媒層2ti・触媒層2tj・触媒層2tk・触媒層2tl・触媒層2tm・触媒層2tn・触媒層2to・触媒層2tp・触媒層2tq・触媒層2tr・触媒層2ts・触媒層2tt・触媒層2tu・触媒層2tv・触媒層2tw・触媒層2tx・触媒層2ty・触媒層2tz・触媒層2ua・触媒層2ub・触媒層2uc・触媒層2ud・触媒層2ue・触媒層2uf・触媒層2ug・触媒層2uh・触媒層2ui・触媒層2uj・触媒層2uk・触媒層2ul・触媒層2um・触媒層2un・触媒層2uo・触媒層2up・触媒層2uq・触媒層2ur・触媒層2us・触媒層2ut・触媒層2uu・触媒層2uv・触媒層2uw・触媒層2ux・触媒層2uy・触媒層2uz・触媒層2va・触媒層2vb・触媒層2vc・触媒層2vd・触媒層2ve・触媒層2vf・触媒層2vg・触媒層2vh・触媒層2vi・触媒層2vj・触媒層2vk・触媒層2vl・触媒層2vm・触媒層2vn・触媒層2vo・触媒層2vp・触媒層2vq・触媒層2vr・触媒層2vs・触媒層2vt・触媒層2vu・触媒層2vv・触媒層2vw・触媒層2vx・触媒層2vy・触媒層2vz・触媒層2wa・触媒層2wb・触媒層2wc・触媒層2wd・触媒層2we・触媒層2wf・触媒層2wg・触媒層2wh・触媒層2wi・触媒層2wj・触媒層2wk・触媒層2wl・触媒層2wm・触媒層2wn・触媒層2wo・触媒層2wp・触媒層2wq・触媒層2wr・触媒層2ws・触媒層2wt・触媒層2wu・触媒層2wv・触媒層2ww・触媒層2wx・触媒層2wy・触媒層2wz・触媒層2xa・触媒層2xb・触媒層2xc・触媒層2xd・触媒層2xe・触媒層2xf・触媒層2xg・触媒層2xh・触媒層2xi・触媒層2xj・触媒層2xk・触媒層2xl・触媒層2xm・触媒層2xn・触媒層2xo・触媒層2xp・触媒層2xq・触媒層2xr・触媒層2xs・触媒層2xt・触媒層2xu・触媒層2xv・触媒層2xw・触媒層2xx・触媒層2xy・触媒層2xz・触媒層2ya・触媒層2yb・触媒層2yc・触媒層2yd・触媒層2ye・触媒層2yf・触媒層2yg・触媒層2yh・触媒層2yi・触媒層2yj・触媒層2yk・触媒層2yl・触媒層2ym・触媒層2yn・触媒層2yo・触媒層2yp・触媒層2yq・触媒層2yr・触媒層2ys・触媒層2yt・触媒層2yu・触媒層2yv・触媒層2yw・触媒層2yx・触媒層2yy・触媒層2yz・触媒層2za・触媒層2zb・触媒層2zc・触媒層2zd・触媒層2ze・触媒層2zf・触媒層2zg・触媒層2zh・触媒層2zi・触媒層2zj・触媒層2zk・触媒層2zl・触媒層2zm・触媒層2zn・触媒層2zo・触媒層2zp・触媒層2zq・触媒層2zr・触媒層2zs・触媒層2zt・触媒層2zu・触媒層2zv・触媒層2zw・触媒層2zx・触媒層2zy・触媒層2zz

【0025】 この際使用する有機溶媒は、スラリー中

とが一体形成可能であれば特に制限されないが、例えばジメチルセトアミド(沸点:165℃)、ジメチルホルムアミド(沸点:153℃)、ジメチルスルホキシド(沸点:189℃)、トリエチルホスフェート(沸点:115℃)、N-メチルピロリドン(沸点:202℃)等が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上の混合物として使用できる。

【0026】本発明において、触媒分散有機溶媒スラリーを塗布する際に前記スラリーを片面に塗布して、加圧下に加熱して(ホットプレス)して片面づつ一体的に積層することも可能であるが、電極構造体MEAが積層等により腐食する可能性があるため、電極の両面にスラリーを塗布して電極層と電極触媒層を一体形成することが好ましい。この際の加圧圧力、加熱温度、ホットプレス時間は、使用する溶媒、スラリー粘度等により適宜選択されるが、代表的には、1.5〜2.5 MPa(15〜25 kg/cm<sup>2</sup>)の圧力、及び120〜180℃の温度で30〜60秒間ホットプレスするのが好ましい。この際、前記溶媒は、20 mg/cm<sup>2</sup>以上の量で残存させると、前記条件と相俟ってホットプレス時のスラリー中の残存溶媒による電極層Mの表面の溶解を可能ならしめ、触媒の電極層Mへの侵入を容易にし、該触媒がある程度の深さに押し込むことが可能となるので好ましい。

【0027】なお、この際のスラリーの粘度は、電極層に直接塗布する操作を行うことができ、本発明に規定する所定の電極触媒層を形成することができる範囲内であれば特に制限されないが、好ましくは5.000〜25.000 mPa・秒の範囲内である。すなわち、スラリー粘度が5.000 mPa・秒未満であるとホットプレスした際にスラリー側れが起こる可能性があり、逆にスラリー粘度が25.000 mPa・秒を超えるとスラリーの収縮が困難になる場合がある。

【0028】このようにして、本発明において電極構造体MEAにおける電極層Mと電極触媒層を一体形成することによって電極層Mと電極触媒層1の界面の圧着強度を高め、高温時の熱応力により発生するこれらの界面の剥離や温度サイクルによる熱劣化を防止することが可能となる。

【0029】(電極構造体の製造)以下、図4に基づいて本発明の電極層と電極触媒層が一体形成された電極構造体の製造方法について述べる。本発明の電極構造体を製造するに当たって、まず触媒粒子を、電極層Mを可溶な溶媒に溶解し、粘度が5.000〜25.000 mPa・秒となるように触媒分散有機溶媒スラリーを形成する。次いで、このようにして調製された触媒分散有機溶媒スラリーを図4(a)に示す通り、所定量、電極層Mに直接塗布を行う。なお、所定に応じてカーボンブラック粉末とアブソン粉末からなるカーボンブラック粉末と電解質溶液(イオン導伝性高分子溶液)から構成される下地層形成用スラリーを触媒分散有機溶媒ス

リーの上に重ねて塗布して下地層を形成することも可能である。

【0030】図4(b)〜図4(e)は、図4(a)の一部を拡大した断面図であり、本発明により触媒層が電極層Mと一体形成される様子を示すものである。図4(b)に示す通り、まず塗布した電極層形成用のスラリー中の電極層Mを可溶な溶媒が電極層Mを溶かしはじめ、次いで、図4(c)に示す通り、触媒粒子が電極層の一部を溶解する。次いで、図4(d)に示す通り、電極層形成用スラリーの上からホットプレスを行うと、電極層を触媒層が溶解した部分に触媒粒子が侵入する。この際に触媒層(有機溶媒)を20 mg/cm<sup>2</sup>以上の量で残存させた状態からホットプレスを行うことが好ましい。このようにしてホットプレスを行った後、温度・圧力を開放すると、図4(e)に示す通り、電極層Mと電極触媒層1とを一体形成した電極構造体MEAが形成される。このように、簡単な工程で所望とする耐久性の高い電極構造体MEAを製造することが可能となる。なお、本発明では、本来の電極層Mの表面から所定深さに亘って電極触媒層1が形成されるが、両者(電極層M、電極触媒層1)の境界部分は虚線一体になっている。

【0031】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】触媒層(N-メチルピロリドン)に触媒(Cat)を粘度が5.000 mPa・秒となるように添加して触媒分散有機溶媒スラリーを調製した。このようにして調製された触媒分散有機溶媒スラリーを電極層の残量(残存溶媒量)が100 mg/cm<sup>2</sup>のままで乾燥し、次いでホットプレスを行って、触媒層と接合して本発明の電極構造体1と電極層Mとを一体形成した。得られた電極構造体MEAの触媒性を表1、図5および図6に示す。なお、表1において、触媒の侵入深さは走査型電子顕微鏡(SEM)により実測し求め、そして傾斜密度は同時に側面から侵入した触媒(触媒粒子)間の平均距離を求め、前記(1)式により算出したものである。また、冷熱劣化率は、−40℃で30分間、90℃で30分間の冷間循環と熱間循環を100サイクル繰り返して、表面の傾斜密度を算出した。触媒は、単位傾斜密度中の傾斜密度を算出した。クロスリク量(ガス透過性cc/cm<sup>2</sup>分)は燃料電池セルに試料を組み付けた後に、これを水浸せ、試料ガスをガス供給より供給し、腐蝕液を通して、ガス排出から排出して試料ガスを測定し、求めた。

【0032】【実施例2〜実施例9および比較例1】触媒分散有機溶媒スラリーの粘度および残存溶媒量を表1に示す通りに変更した以外は実施例1を繰り返した。結果を表1、図5および図6に示す。

【0033】

実施例	触媒濃度	粘度	電極構造体特性		
			触媒濃度	冷熱劣化率	クロスリク量
実施例1	100	1500	18.9	7.7	6.12
実施例2	50	1500	11.9	7.8	5.36
実施例3	20	1500	6.1	8.2	5.13
実施例4	50	5000	4.9	8.5	6.00
実施例5	20	25000	8.0	8.2	6.13
実施例6	20	3000	2.9	12.5	5.00
実施例7	20	35000	4.0	10.9	5.05
実施例8	10	15000	2.9	12.6	6.00
実施例9	150	1500	24.3	7.8	12.00
比較例1	CO.6	15000	0.0	22	4.90

【0034】表1および図5に示す通り、電極触媒層1と電極層Mとを一体形成した電極構造体MEAは、良好な冷熱劣化率およびクロスリク量(ガス透過性cc/cm<sup>2</sup>分)を示し、特に触媒粒子の侵入深さ5〜20 μmの範囲のものが特に好ましいことが分かる。一方、電極触媒層と電極層が一体形成されていない比較例1では冷熱劣化率が著しく劣っているのが分かる。ちなみに、侵入深さが浅いと、密度傾斜係数が小さくなり、冷熱劣化率が大きくなる傾向にあることが分かる。逆に侵入深さが深いと冷熱劣化率が小さくなる傾向にあることが分かる。また、触媒の侵入深さを深くするには、スラリーの粘度が小さい方がよいことが分かる。同時に、触媒の侵入深さを深くするには、残存溶媒が多い方がよいことが分かる。また、図6に示す通り、本発明の電極構造体MEAは比較例1の電極構造体と比較して全ての電流密度範囲で端子電圧が高いことが分かる。従って、本発明の電極構造体MEAは、従来の電極構造体と比較して耐久性が優れているだけでなく、より高い電力を供給することができる。

【0035】【発明の効果】以上説明した通り、本発明の電極構造体は、電極触媒層が形成される際に、電極触媒層と電極層とが両者の境界面で連続的に変化して一体形成される。したがって、電極層と電極触媒層との界面における剥離が発生せず、また所定の温度サイクルにおいても電極構造体の耐久性が増加することが可能となる(請求項1)。なお、本発明の電極層と電極触媒層を一体形成した電極構造体を含む燃料電池のセルは、燃料電池の電極構造体において電極層と電極触媒層の界面における剥離が発生せず、燃料電池全体の耐久性を向上させることが可能となる。しかも、この燃料電池は、従来技術のものと比較して高い出力を得ることができる。また、電極触媒層と電極層との界面におけるイオン交換膜傾斜係数が3.5×10<sup>−3</sup> meq/g/cm以下となると、より高い耐久性が得られる(請求項2)。さらに、前記燃料電池用電極構造体において触媒粒子の電極層への侵入

深さが5 μm〜20 μmの範囲内とするとより高い耐久性が得られる(請求項3)。このように優れた燃料電池用電極構造体は、電極触媒層を構成する触媒粒子を溶媒に溶解した粘度5.000〜25.000 mPa・秒の触媒分散有機溶媒スラリーを調製し、このようにして調製したスラリーを電極層に直接塗布し、加圧下で加熱して触媒を電極層へ侵入させて電極触媒層を電極層と一体形成することにより容易に製造することができる(請求項4)。また、電極触媒層に直接塗布した触媒粒子分散イオン導伝性高分子の有機溶媒を20 mg/cm<sup>2</sup>〜100 mg/cm<sup>2</sup>の量で残存させた状態で加圧下で加熱して触媒粒子を電極層へ侵入させるとさらに優れた耐久性を有する電極構造体を容易かつ確実に製造することが可能となる(請求項5)。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される燃料電池セルの概略を示す断面図である。

【図2】本発明の電極構造体(燃料電池用電極構造体)の断面図である。

【図3】触媒粒子の構成を示す模式図である。

【図4】本発明の電極構造体の製造の様子を示す模式図である。

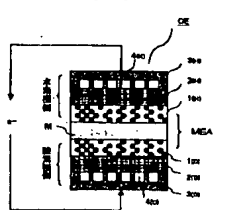
【図5】本発明および比較例における電極触媒層の侵入深さとガス透過性および冷熱劣化率の関係をグラフで示す。

【図6】本発明および比較例における電流密度と端子電圧の関係をグラフで示す。

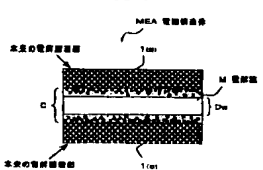
【符号の説明】

FC 燃料電池  
MEA 電極構造体(燃料電池用電極構造体)  
M 電極層  
1 電極触媒層  
2 触媒層  
3 セパレータ  
4 流路

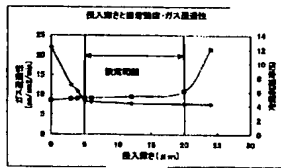
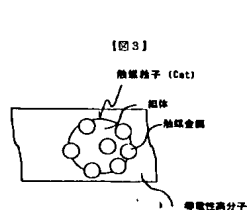
【図1】



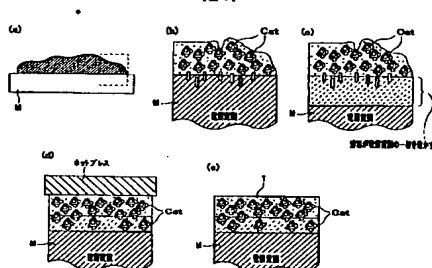
【図2】



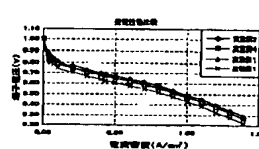
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 金岡 良之  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内  
(72)発明者 菅藤 信広  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内

(72)発明者 七海 昌昭  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社  
本田技術研究所内  
Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB04 BB08 CC03  
CX05 HH00 HH03